

Hazai élelmiszerek és az előállításukhoz felhasznált víz arzéntartalmának vizsgálata

Doktori értekezés tézisei

Sugár Éva



Eötvös Loránd Tudományegyetem
Kémia Doktori Iskola
Analitikai, kolloid- és környezetkémia, elektrokémia program

Iskolavezető:
Dr. Inzelt György, DSc

Programvezető:
Dr. Záray Gyula, DSc

Témavezető: Dr. Záray Gyula
egyetemi tanár, DSc

Konzulens: Dr. Mihucz Viktor Gábor
adjunktus, PhD

Budapest, 2015

1 Bevezetés

Az arzén (As) különös és ellentmondásos tulajdonságai miatt már nagyon régóta foglalkoztatja az emberiséget. Különböző vegyületei (más néven specieszei) más és más élettani tulajdonságúak. Biológiai hatását tekintve az As mind ártalmatlan vegyületek, mind pedig veszélyes mérgek formájában előfordulhat, de ismert gyógy- és roboráló hatása is. A szerves As-vegyületek (iAs) mérgezőbbek a szerves As-vegyületeknél. Az As az emberi szervezetbe nagyjából 90%-ban az élelmiszerrel és az ivóvízzel jut be, de a tüdőben és a bőrön keresztül is felszívódhat. A iAs-specieszek biometileződése a májban történik és a keletkezett metabolitok a vizelettel ürülnek ki. Az As-expozíció mértéke földrajzilag, társadalmi és egyéni szokásoktól függően eltérő lehet. Felszíni vizekben az As főleg arzenit- (AsO_3^{3-}) és arzenátion (AsO_4^{3-}) különböző protonált specieszeinek formájában fordul elő. A környezetben az iAs-specieszek biometileződése főleg mikroorganizmusok hatására valósul meg. Gyakori szerves As-speciesz a dimetil-arzinsav, más néven kakodilsav [DMA(V)] és a monometil-arzonsav [MMA(V)], de előfordulhat még arzeno-betain (AB) és arzenokolin (AC) formában is. Magyarországon az élelmiszerek As-nel való szennyeződése jellemzően az elkészítés során felhasznált ivóvíznek tulajdonítható.

A Kárpát-medence geológiai adottsága miatt, a természetes eredetű As-szennyezés Magyarország dél-keleti régiójának rétegvizeit sújtja. Sok elmélet született már a magyarországi nagy As-koncentrációjú rétegvizek eredetének megfejtésére, mint például a mélyről felfelé áramló As-tartalmú termálvíz, vagy a vasoxi-hidroxidok felületén végbemenő adszorpció/deszorpció egyensúly. Az említett térségben található ivóvízkutak mintegy egyharmada a 2003. december 25-től hatályban lévő 98/83/EK irányelv által ivóvizekre előírt $10 \mu\text{g/l}$ egészségügyi határérték fölötti As-tartalmú vizet ad. Hazánk az európai uniós

csatlakozási szerződéskötéskor az ivóvizek As-tartalmára vonatkozóan 2009. december 25-ig ugyan haladékot kapott, de a határidő lejárta után sem sikerült a követelménynek valamennyi érintett településen megfelelnie. Ezért ezeken a területeken, főként Békés és Csongrád megyében, 2013. január elsejétől a Magyar Honvédség lajtos kocsikkal biztosítja a megfelelő minőségű ivóvízellátást.

Vizsgálataim során ezért egyrészt az ivóvíz és az élelmiszerek As-tartalmának összefüggéseit kutattam, másrészt vizsgálataim kiterjedtek az ivóvízben található iAs-specieszek [As(III), As(V)] koncentrációjának meghatározására is, mivel az As toxikus hatása nagymértékben függ a vegyértékállapottól.

2 Célkitűzések

2.1 Hazai élelmiszerek és az előállításukhoz felhasznált víz As-tartalmának meghatározása

A Nemzeti Élelmiszerlánc-biztonsági Hivatal (NÉBIH) jogelődjének, a Mezőgazdasági Szakigazgatási Hivatal Központ (MGSZHK) munkatársaként egyik fő célkitűzésem az volt, hogy meghatározzam az élelmiszerek és azok feldolgozásához használt víz As-tartalma közötti összefüggést, kontrollált körülmények között vett mintavételt alkalmazva, különösen azokon a magyarországi területeken, ahol az As-szennyezés problémát jelent. Így a hatósági vizsgálat keretében történő mintavétel kifejezetten az élelmiszer-előállításához, vendéglátáshoz, (köz)étkeztetéshez kapcsolódó kis- és középvállalkozásoknál (KKV) történt. Céлом volt továbbá azt is meghatározni, hogy mennyire van kitéve az érintett területeken élő lakosság a természetes eredetű As-szennyezésnek étkezés és ivóvíz fogyasztás által. A napi As-bevitel becsléséhez a vizsgált élelmiszereket úgy csoportosítottam, hogy az jellemző legyen a magyar lakosság étrendjére.

2.2 Az összes As valamint As(III) és As(V) koncentrációjának meghatározása közutak ivóvizében

Az ELTE Kémiai Intézetében működő Környezatkémiai és Bioanalitikai Laboratórium kutatásába bekapcsolódva, másik fő célkitűzésem az volt, hogy meghatározzam közutakból vett vízminták összes As-koncentrációját, valamint az As(III) és As(V) koncentráció-arányát, egyszerű, a specieszek egymásba való átalakulását megakadályozó terepi mintavételi stratégiát alkalmazva. Legfőbb szempont az volt, hogy mindennapi használatban lévő utak vonatkozásában az As-specieszek *in situ* elválasztásával megbízható eredmény szülessen, és hogy választ kapjunk arra a kérdésre, hogy a vizsgált vizek használhatók-e ivóvízként, öntözésre vagy egyéb háztartási tevékenységre.

Kiindulva abból a rétegvizekre vonatkozó geokémiai megfigyelésből, miszerint oxoanion-képző elemek e vizekben való jelenléte támpontot nyújt iAs-specieszek előfordulására is, további célul tűzttem ki néhány oxoanion-képző elem- (Mo, U, V és W) és az As(V) koncentrációja közötti korreláció vizsgálatát közutakból vett ivóvizekre, figyelembe véve a vízművekben fertőtlenítési célra alkalmazott klórozást (max. 0,5 mg/kg) is.

3 Alkalmazott módszerek

3.1 Hazai élelmiszerek és az előállításukhoz felhasznált víz As-tartalmának meghatározása

2010. február és március folyamán élelmiszer-előállítással vagy vendéglátással foglalkozó 43 KKV-tól és 14 nagyvállalattól származó, összesen 49 magyarországi természetes eredetű As-szennyezéssel érintett településről érkeztek minták a laboratóriumba. Tizenkét megyéből összesen 67 élelmiszer- (kenyér, péksütemény, felvágott, füstölt karaj, sonka, virsli, tojás, maláta, savanyúság, leves, paradicsomos káposzta, tej és tejtermékek, bébiétel, kompót), üdítő és sörminta került vizsgálatra.

Minden mintavételi helyen egyszerre történt élelmiszer és az ahhoz felhasznált víz mintavétele. A vízminták közel 90%-a vezetékes hálózathoz származott, a többi fűrt kútból vett kútvíz volt. A készételek a vendéglátó-vállalkozásoktól származtak, négy közülük óvodai és iskolai étkeztetésből. A vízmintát központilag előzetesen erre a célra kiosztott 500 ml-es műanyag csavaros kupakú polietilén (PE) edénybe a NÉBIH hatósági szakemberei vették. Ezen vízminták, továbbá más, kis szárazanyag tartalmú folyadék halmazállapotú minták (pl. sör, szóda, üdítő) tartósításához salétromsavval végzett savanyítást alkalmaztam. Az elemanalitikai vizsgálatokhoz a mintákat nagytisztaságú vízzel tízszeresére hígítottam.

A jelentősebb szárazanyag-tartalommal bíró, nagy víztartalmú élelmiszereket (tej, tejtermékek, levesek, paradicsomos káposzta, meggykompót, bébiétel) 700 W teljesítményű Hauser HB-970 típusú botmixerrel homogenizáltam. A minták feltárását salétromsav és hidrogén-peroxid felhasználásával kvarcbeételes teflonbombákban mikrohullámú energiaközlés útján valósítottam meg. Ezen feltárásokhoz 10 feltáró bombát befogadó Milestone-Ethos Plus berendezést használtam.

A fentiekben előkészített víz- és vizes alapú minták arzéntartalmának meghatározásához CETAC ASX-510 automata mintaváltóval felszerelt Thermo Element X-series típusú induktív csatolású plazma kvadrupol tömegspektrométert (Q-ICP-MS) használtam. Naponta végeztem külső kalibrálást ($r^2 > 0,995$) frissen készített standard oldatokkal az 1 – 200 µg/l koncentráció-tartományban és belső standardként Ge-ot alkalmaztam 10 µg/l-es koncentrációban. A $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ zavarását a *PlasmaLab* szoftverbe telepített matematikai korrekció alkalmazásával vettem figyelembe.

A szilárd halmazállapotú élelmiszerminták (kenyér, kifli, felvágott, füstölt karaj, sonka, tyúktojás, pizzasonka, maláta, savanyú cékla/káposzta/uborka, pörkölt és virsli) homogenizálását 800 W teljesítményű Moulinex Moulinette

darálóval végeztem. Ezen homogenizált anyagokból vett 0,5 – 2,0 g tömegű minták mineralizálásához első lépésként salétromsavas előroncsolást, majd ezt követően kemencében végzett hamvasztást alkalmaztam. A hamuminták sósavval végzett feloldását követően az arzén koncentráció meghatározásához hidridfejlesztéssel kapcsolt UNICAM Solaar-M6 típusú láng-atomszorpciós spektrométerrel valósítottam meg.

3.2 Arzénspecieszek és oxoanion-képző elemek koncentrációjának meghatározása ivóvizekben

2011. szeptember és október során három magyarországi megye településeiről (Bács-Kiskun, Békés, Csongrád), valamint a főváros üdülőövezetéből (Pest megye) összesen 23 vízmintát vettünk a bennük lévő As(III) és As(V) specieszek koncentráció-arányának meghatározása céljából. Utak vagy útkereszteződések mellett található, napi használatban levő közkutakat választottam ki mintavételezésre. A kutak fertőtlenített vizét állami vagy magántulajdonban lévő vízművek biztosítják. A specieszek egymásba való átalakulásának megelőzésére, a helyszíni mintavétel során szilárd fázisú DOWEX® 1-X8 anioncserélő gyantával töltött oszlopokat használtam, amelyek lehetővé tették az As(V) gyors *in situ* megkötését. A körülbelül 0,6 g gyantát tartalmazó szilárd fázisú oszlopokat használat előtt sósavval majd ioncserélt vízzel kondicionáltam. Az oszlopokon áthaladt As(III) tartalmú vízmintákat salétromsav adagolásával tartósítottam. Vízmintánként 3 SPE oszlopot alkalmaztam. Az As(V) oszlopról történő leoldását 0,5 M salétromsavval végeztem.

Az elválasztott As-specieszek koncentrációját Thermo Element 2 típusú nagyfelbontású induktív csatolású plazma tömegspektrométerrel (HR-ICP-MS) $R=10000$ felbontás mellett határoztam meg. A vízminták geokémiai környezetéről is információt adó oxoanion-képző elemek (Mo, Se, U, V és W) koncentrációját ugyancsak a HR-ICP-MS berendezéssel mértem $R=4000$

felbontással *peak jumping* üzemmódban. Mindkét méréssorozatnál belső standardként indiumot alkalmaztam. Az analitikai eredményeket a NIST 1640 referencia-víz minta vizsgálatával validáltam. A visszanyerés az összes As koncentráció vonatkozásában 98 % volt, míg a Mo, Se és V esetében 97 % és 104 % között változott.

Az As-specieszek visszanyerésének vizsgálatához az As(III) és As(V) specieszt 50 – 50 µg/l koncentrációban tartalmazó standard oldatot használtam. Az As(III) és az As(V) visszanyerése 99 % illetve 90 % volt.

4 Új tudományos eredmények

1. Élelmiszergyártó, -feldolgozó és (köz)étkeztetéssel foglalkozó cégektől gyűjtött 67 különböző élelmiszer- és azok készítéséhez felhasznált vízminták összes As-tartalmának hidridfejlesztéses atomabszorpciós spektrometriával és induktív csatolású plazma kvadrupol tömegspektrometriával végzett meghatározásával igazoltam, hogy lineáris korreláció mutatható ki a nagy víztartalmú élelmiszerek (pl. leves, főzelék, befőtt és üdítők) és az előállításukhoz felhasznált vizek As-koncentrációja között. A nagyobb szárazanyag-tartalmú élelmiszereknél ilyen jellegű korrelációt nem tudtam megállapítani.

2. Számításaim alapján a 3,0 µg/testtömeg kg/nap értékben megállapított dózis küszöbértéket, amely 0,5 %-kal növeli meg a tüdőrák előfordulásának kockázatát ($BMDL_{0,5}$), az As-bevitel két településen kizárólag az ivóvíz fogyasztásával, illetve másik három esetben az ivóvíz és az élelmiszer fogyasztásával együtt haladja meg. A legnagyobb napi As-bevitel, amelyet csak az ivóvíz fogyasztásával is el lehet érni, 3,5 µg/testtömeg kg/nap, míg az ivóvíz- és élelmiszer fogyasztásával együtt a becsült elérhető maximális As-bevitel 3,8 µg/testtömeg kg/nap. Az öt település közül, amelyeken az As-bevitel meghaladta a $BMDL_{0,5}$ értéket, három Csongrád megyében található, távolságuk egymástól kevesebb mint 55 km.

3. Magyarország természetes eredetű As-szennyezéssel bíró rétegvizeit hasznosító 23 település közkútjaiból vett vízminták nagy felbontású induktív csatolású plazma tömegspektrometriával végzett vizsgálatával megállapítottam, hogy a összes As-koncentráció 7 és 210 µg/l között változott. Huszonkét település esetén a vizek összes As-koncentrációja még 2013-ban is meghaladta az 98/83/EK irányelv által ivóvízre előírt 10 µg/l-es egészségügyi határértéket. A 43 kis- és közepes-, valamint 14 nagy méretű vállalkozásoknál vett vízminták As-koncentrációja 74 %-ban haladta meg a 10 µg/l-es határértéket, továbbá nem volt számottevő különbség a fúrt kutak és a vezetékes vízminták összes As-tartalma között.

4. A közkutakból vett ivóvízminták 5,5 – 163 µg/l As(V) és < 0,1 – 44,5 µg/l As(III) specieszt tartalmaztak. A minták közel kétharmadában az As(V)/As(III) arány nagyobb volt mint 1,5, illetve a minták közel 40 %-ában ez az arány túllépte a 7,3 értéket is.

5. A geokémiai környezet redoxi tulajdonságára információt adó oxoanion-képző elemek (Mo, Se, U, V, W) koncentrációja a rétegvizekkel ellentétben nem vagy csak korlátozottan alkalmazható az ivóvizek As-specieszek előfordulásának becslésére, de meghatározásuk jobban alátámasztja az As-specieszek eloszlására kapott eredmények megbízhatóságát, mint más, a helyszínen vizsgált paraméter, mint például a pH, a vezetőképesség és a redoxpotenciál.

5 Következtetések, összefoglalás

Az MGSZH a NÉBIH jogelődjeként, 2010-ben országos felmérés keretében összesen 57 élelmiszer- és vendéglátóipari vállalkozástól származó 67 élelmiszermintának (italokat is beleértve) vizsgálatát rendelte el az As-tartalmának meghatározására vonatkozóan. Az élelmiszermintákkal egyidejűleg az előállításuk során felhasznált vízből is történt mintavétel. A vizsgált vállalkozások 75 %-a KKV, továbbá a KKV-k 40 %-a mikrovállalkozás volt. A

szilárd minták As-tartalmának meghatározása szárazhamvasztás után hidridfejlesztéses atomabszorpciós technikával, a nagy víztartalmú élelmiszerek és a vízminták vizsgálata pedig Q-ICP-MS technikával történt. A KKV-knál vett vízminták As-koncentrációja 74%-ban haladta meg az 98/83/EK irányelvében ivóvízre előírt 10 µg/l-es határértéket. A nagy víztartalmú élelmiszerminták és az élelmiszer-feldolgozáskor használt vízminták As-koncentrációja között lineáris összefüggést mutattam ki.

Az élelmiszermintákra kapott eredmények alapján becsült napi As-bevitel az ivóvízfogyasztás és az étkezési szokások együttes figyelembe vételével közel 40%-a az Egészségügyi Világszervezet által ajánlott 3,0 µg/testsúly kg/nap küszöbértéknek. Öt településen az As-bevitel meghaladta ezt a küszöbértéket. Ezek közül három Csongrád megyében található, távolságuk egymástól kevesebb, mint 55 km. A maximális As-bevitel 3,8 µg/testsúly kg-ra becsülhető.

Huszonhárom vízmintát gyűjtöttünk három olyan magyarországi megyében, valamint a fővároshoz közeli üdülőövezetben lévő közutakból, ahol köztudottan nagy az ivóvíz természetes As-koncentrációja, As(III) és As(V) specieszek meghatározása céljából. Annak érdekében, hogy a mintákban megakadályozzuk ezen As-specieszek egymásba való átalakulását, egyszerű ioncserés elválasztáson alapuló módszert alkalmaztunk szilárd fázisú extrakciós anioncserélő patronokkal a HR-ICP-MS elemzéseket megelőzően. Huszonkét ivóvízmintában nagyobb volt az összes As-koncentráció mint 10 µg/l. Az összes As-koncentráció a mintákban 7,2 és 210 µg/l tartományban mozgott. A vizsgált minták kétharmadában az As(V) speciesz koncentrációja több mint másfélszeres faktoral haladta meg az As(III) koncentrációját. Az ivóvízmintákban előforduló As-specieszek meghatározása még mindig megbízhatóbb tájékoztatást ad, mint a geokémiai környezet oxidatív tulajdonságára és egyben As(V) jelenlétére utaló oxoanion-képző elemek (pl. Mo, Se, U, V, W) koncentrációja.

6 Közlemények

Az értekezéshez kapcsolódó tudományos közlemények

1. Éva Sugár, Enikő Tatár, Gyula Záray, Victor G. Mihucz, Relationship between arsenic content of food and water applied for food processing, *Food Chem. Toxicol.*, 62 (2013) 601 – 608.

IF: 2,610

2. Éva Sugár, Enikő Tatár, Gyula Záray, Victor G. Mihucz, Field separation-based speciation analysis of inorganic arsenic in public well water in Hungary, *Microchem. J.*, 107 (2013) 131–135.

IF: 3,583

3. Sugár Éva, Mihucz Viktor Gábor, Záray Gyula, Arzénavizsgálatok ivóvízből és élelmiszerekből, *Élelmiszervizsgálati Közlemények*, 60 (2014) 162 – 176.

IF: -

Az értekezéshez kapcsolódó konferencián elhangzott szóbeli előadások

4. Sugár Éva, Fábán Krisztina, Nikodémusné Sz. Rozália, Zoltai Anna, Élelmiszerek arzéntartalmának vizsgálata, *Vegyészkonferencia és 53. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés*, Hajdúszoboszló, 2010. június 30 – július 2.
5. Sugár Éva, Tatár Enikő, Záray Gyula, Mihucz Viktor Gábor, Arzénspeciáció közkutakból helyszíni ioncserés elválasztással, *55. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés*, Veszprém, 2012. július 9 – 11.
6. Sugár Éva, Tatár Enikő, Záray Gyula, Mihucz Viktor Gábor, Élelmiszerek és feldolgozásukhoz használt víz arzéntartalmának vizsgálata, *56. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés*, Veszprém, 2013. július 1 – 3.

Az értekezéshez kapcsolódó konferencián bemutatott poszter előadások

7. Éva Sugár, Victor G. Mihucz, Gyula Záray, Rozália Nikodémus, Anna Zoltay, Study of relationship between arsenic content of food and water used for food making, *XXXVII CSI Colloquium Spectroscopicum Internationale Conference*, Búzios, Brazília, 2011. augusztus 28 – szeptember 2.
8. Éva Sugár, Enikő Tatár, Gyula Záray, Victor G. Mihucz, Arsenic speciation in Hungarian drinking water taken from wells, *XIV. Hungarian-Italian Symposium on Spectrochemistry: Analytical Techniques and Preservation of Natural Resources*, Sümeg, 2011. október 5 – 7.